

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS  
—

(11) N° de publication : 2 542 322  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 83 09886

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 08 L 71/02; C 08 K 3/24, 5/42; H 01 M 6/18,  
10/40.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 15 juin 1983.

(30) Priorité : ID, 11 mars 1983, n° 9 228.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 14 septembre 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-  
TIONALE ELF AQUITAINE — FR.

(72) Inventeur(s) : Michel Armand, Daniel Muller, Michel Du-  
val et Paul-Etienne Harvey.

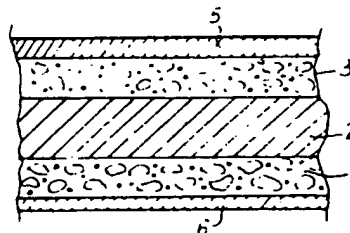
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Jacques Guyon.

(54) Matériau macromoléculaire à conduction ionique constitué par un sel en solution dans un copolymère.

(57) Cette invention est relative à de nouveaux matériaux  
macromoléculaires à conduction ionique constitués par un sel  
en solution dans un copolymère de l'oxyde d'éthylène et d'un  
deuxième motif dont la structure préserve l'intégrité de la  
chaîne du polymère.

L'invention trouve une utilisation particulièrement intéres-  
sante pour la réalisation d'électrolyte et d'électrodes compo-  
sites des générateurs électrochimiques primaires ou secon-  
daires.



FR 2 542 322 - A1

L'invention concerne un nouveau matériau macromoléculaire à conduction ionique utilisable notamment pour la réalisation d'électrolytes et/ou d'électrodes de générateurs électrochimiques.

5 On a décrit dans la demande de brevet européen n° 0013.199 "Générateurs électrochimiques de production de courant et nouveaux matériaux pour leur fabrication" un générateur dont l'électrolyte est un matériau macromoléculaire à conduction ionique constitué, au moins  
10 en partie, par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire solide plastique. Selon cette demande EUROPEENNE n° 0.013.199 le matériau macromoléculaire est formé, au moins en partie, d'un ou plusieurs homo- ou copolymères  
15 dérivés d'un ou plusieurs monomères comportant au moins un hétéroatome, par exemple l'oxygène ou l'azote, apte à former des liaisons du type donneur accepteur avec le cation du composé ionique.

La présente invention concerne un  
20 perfectionnement à ces matériaux en particulier dans le cas où le matériau macromoléculaire est constitué par un copolymère dérivé de l'oxyde d'éthylène. En effet, si les matériaux décrits dans la demande ci-dessus donnent de bons résultats, les inventeurs de la présente demande se  
25 sont aperçus qu'il était possible de perfectionner ces matériaux afin d'en améliorer les propriétés, tant électrochimiques que mécaniques, permettant de réaliser des générateurs électrochimiques de courant de haute performance.

30 Parmi les polymères cités dans la demande de brevet en référence, l'expérience a montré que la structure la plus favorable est celle du polyoxyde d'éthylène en raison des séquences régulières d'atomes d'oxygène et du rapport favorable oxygène sur carbone qui  
35 conduisent à de très bonnes propriétés de solvation vis-à-vis du cation du sel en solution et à des conductivités élevées. Cependant, les polymères de l'oxyde d'éthylène ont l'inconvénient de former des structures

cristallines à partir de températures largement supérieures à la température ambiante, ces températures étant fonction en particulier de la concentration en sel dans le polymère.

5 On assiste donc, pour les températures inférieures à la température de fusion des cristallites à l'apparition d'un phénomène de démixion en deux phases, une phase cristalline riche en sel et à haut point de fusion des cristallites et une seconde phase amorphe,  
10 riche en polymère. Ce phénomène de démixion entraîne une diminution de la conductivité ionique et une hétérogénéité du matériau qui est difficilement réversible. Ces deux résultats sont d'autant plus gênants qu'ils rendent nécessaire non seulement d'utiliser l'électrolyte à une  
15 température supérieure à ladite température de fusion des cristallites mais encore de stocker ce matériau aux mêmes températures.

On assiste en outre à une altération des propriétés mécaniques. En effet, la présence de ces deux  
20 phases démixées entraîne une diminution de l'élasticité propre du matériau, c'est-à-dire de sa souplesse et de son aptitude à se déformer, mais entraîne aussi une diminution de ses propriétés d'adhérence. Cette diminution des propriétés mécaniques est alors pénalisante pour la  
25 réalisation de générateurs électrochimiques, en particulier quand on réalise des électrodes composites telles que celles décrites dans la demande de brevet européen n° 0.013.199, et qu'on les associe à des collecteurs et/ou des électrolytes rigides. A titre  
30 d'exemple, la température de fusion des cristallites pour un polymère d'oxyde d'éthylène contenant du perchlorate de lithium en solution avec un rapport atomique d'oxygène sur lithium de 8 est de l'ordre de 55 à 60°C.

Par contre, si l'utilisation d'homopolymère tels  
35 que le polyoxyde de propylène et le polyméthylglycidyl éther est favorisée par leur bonne tenue vis-à-vis de la cristallisation, elle est limitée par la faible conductivité de ces homopolymères.

La présente invention prévoit un perfectionnement aux matériaux macromoléculaires à conduction ionique qui permet de réaliser des générateurs fonctionnant à des températures inférieures à la température de fusion des cristallites de polyoxyde d'éthylène et qui présentent aussi des caractéristiques améliorées pour le fonctionnement aux températures supérieures à ladite température de fusion.

En particulier, pour les températures inférieures à cette température de fusion, les matériaux macromoléculaires ainsi réalisés ont une meilleure conductivité et présentent une structure homogène. Ils permettent en outre de réaliser des électrodes ayant d'excellents coefficients d'utilisation, aussi bien pour les températures supérieures que les températures inférieures à cette température de fusion.

A cet effet, l'invention concerne un matériau macromoléculaire à conduction ionique constitué par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire, ledit matériau macromoléculaire étant, selon l'invention, un copolymère de l'oxyde d'éthylène et d'un deuxième motif monomère choisi parmi les ether-oxydes de formule  $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{O}$  dans laquelle R représente :

- soit un radical alkyle, Ra comprenant notamment de 1 à 12, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone,
- soit un radical  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$ , dans lequel Ra a la même signification que ci-dessus et Re représente un radical polyether de formule  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p$ , p variant de 0 à 10, et la proportion du deuxième motif par rapport à l'oxyde d'éthylène est choisie de telle sorte que le matériau macromoléculaire à conduction ionique ne présente pas de cristallinité aux températures d'utilisation tout en présentant une bonne conductivité.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le radical R est un radical alkyle, de préférence un radical méthyl, et le deuxième motif est

présent à raison de 0 - non inclus - à 25 %, en pourcentage molaire par rapport au nombre total de moles. D'une manière préférentielle, ce pourcentage est compris entre 1,5 et 25 % quand le sel est du perchlorate de lithium, et il est supérieur à 5 % quand le sel est un trifluorométhanesulfonate de lithium.

Selon un second mode de réalisation, le radical R est un radical  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$ , de préférence  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$  et le second motif est présent à raison de zéro - non inclus - à 30 %, le pourcentage étant un pourcentage molaire exprimé par rapport au nombre total de moles de l'électrolyte. D'une manière préférentielle, ce pourcentage est compris entre 1,5 et 30 % quand le sel est du perchlorate de lithium et supérieur à 5 % pour le trifluorométhanesulfonate de lithium.

Les demandeurs ont en effet découvert qu'il était possible d'améliorer les matériaux macromoléculaires à conduction ionique de l'art antérieur en utilisant un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'un deuxième motif tel que ceux définis ci-dessus et dont la structure préserve l'intégrité de la chaîne du polyoxyde d'éthylène. Le fait que ce deuxième motif contienne un substituant solvatant du sel en solution (deuxième mode de réalisation) ou non solvatant dudit sel (premier mode) a une influence sur les concentrations respectives des deux motifs dans le matériau macromoléculaire ainsi qu'il apparaîtra plus clairement dans les exemples qui suivront.

Cette amélioration est d'autant plus surprenante, dans le cas des copolymères oxyde d'éthylène/méthyl-glycidyl ether et des copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, qu'il était connu selon l'art antérieur que les matériaux macromoléculaires à conduction ionique réalisés à partir de méthyl-glycidyl ether ou d'oxyde de propylène présentaient de très faibles conductivités.

De préférence, le copolymère est un copolymère à distribution statistique.

Selon une caractéristique complémentaire, la masse moléculaire du copolymère selon l'invention est supérieure à 50.000, de préférence comprise entre 100.000 et 1.000.000.

5 En ce qui concerne le composé ionique on peut avoir recours à l'un quelconque de ceux qui ont été définis dans la susdite demande de brevet européen publié 0.013.199, de préférence des sels de sodium ou de lithium.

On peut encore avoir recours, et ce à titre d'exemple, à des composés ioniques appartenant :

- à la catégorie de composés qui peut être représentée par la formule globale suivante  $(AlO_4 (Si R_3)_4) M^+$  dans laquelle M est un métal alcalin, de préférence le sodium ou le lithium, les groupes R sont des radicaux hydrocarbonés aprotiques, c'est-à-dire des radicaux non donneurs de protons contenant un nombre d'atomes de carbone qui sera en général inférieur à 15, de préférence des groupes alkyle comportant jusqu'à 4 atomes de carbone, le groupe méthyle terminal pouvant, le cas échéant, être remplacé par un groupe phényle ;
- à la catégorie de composés ioniques qui peut être représentée par la formule  $(C_n X_{2n+1} Y)_2 N^-, M^+$  dans laquelle :

- X est un halogène de préférence le fluor
- 25 n varie de 1 à 4
- Y est un groupe CO ou SO<sub>2</sub> et
- M un métal alcalin, de préférence le sodium ou le lithium.
- à la catégorie des halogénoboranes ou analogues de formule générale  $M_2 - B_n - X_a - Y_b$  dans laquelle M représente un métal alcalin, tel que le lithium ou le sodium, n est un nombre entier égal à l'une des trois valeurs 8, 10 ou 12, X et Y, qui peuvent être égaux ou différents, représentent chacun un composé choisi parmi
- 35 l'hydrogène, les halogènes, CN, et un radical hydrocarboné contenant de préférence de 1 à 3 atomes de carbone ; a et b sont des nombres entiers dont la somme est égale à n ;

- ou encore à la catégorie de composés ioniques représentée par la formule globale suivante :  $(R - C = C)_4 X^-, M^+$  dans laquelle X est un élément trivalent susceptible d'entrer en coordinance 4, tel que le bore ou l'aluminium.

Les groupes R sont des radicaux hydrocarbonés aprotiques, c'est-à-dire des radicaux non donneurs de protons, M est un métal alcalin tel que le lithium, le sodium et le potassium.

Ces différents composés ioniques qui ont été décrits dans les demandes de brevets français n° 82.04.623, 82.09.538, 82.09.539 et 82.09.540 ne constituent bien entendu que des exemples à titre non limitatif de composés ioniques susceptibles d'être mis en solution selon l'invention.

Quel que soit le composé ionique mis en oeuvre le rapport du nombre d'hétéroatomes provenant du ou des motifs monomères mis en jeu dans le matériau macromoléculaire, au nombre d'atomes du métal alcalin du composé ionique est en général compris entre 4 et 30, de préférence entre 4 et 16.

A titre d'application de ce matériau macromoléculaire à conduction ionique, l'invention prévoit la réalisation d'électrodes composites. Pour cela elle concerne une électrode composite constituée par un mélange d'au moins un matériau électrochimiquement actif et de matériau macromoléculaire à conduction ionique constitué par une solution solide d'un composé ionique entièrement dissous au sein d'un matériau macromoléculaire.

Selon une première variante l'électrode réalisée est l'électrode positive, c'est-à-dire l'électrode pour laquelle une réaction de réduction a lieu quand le générateur se décharge. Cette électrode est de préférence constituée par un mélange d'un matériau électrochimiquement actif choisi parmi les chalcogénures en particulier le disulfure de titane et parmi les oxydes métalliques tels que l'oxyde de molybdène et l'oxyde de vanadium  $V_6O_{13}$  d'un électrolyte constitué par un matériau

macromoléculaire à conduction ionique tel que défini ci-dessus et éventuellement d'un faible pourcentage de noir de carbone, de préférence du noir d'acétylène.

De préférence, ces divers éléments  
5 électrochimiquement actifs sont présents sous forme de poudre présentant une granulométrie telle que les diamètres des particules sont inférieurs à 35 microns.

De préférence encore, le sel en solution est un sel de lithium et le rapport du nombre d'atomes d'oxygènes  
10 au nombre d'atomes de lithium est compris entre 7 et 12.

Selon une autre variante de l'invention, l'électrode réalisée est l'électrode négative, c'est-à-dire l'électrode à laquelle a lieu la réaction d'oxydation quand le générateur se décharge. Dans ce cas,  
15 l'électrode est de préférence constituée par un agglomérat d'une poudre de lithium ou d'un alliage de lithium et d'aluminium, d'électrolyte constitué par un matériau macromoléculaire selon l'invention et éventuellement d'un faible pourcentage de noir de carbone, les électrodes  
20 ainsi réalisées présentent d'excellents coefficients d'utilisation dans une large gamme de température.

Un autre avantage que confère l'utilisation d'un matériau macromoléculaire selon l'invention pour la réalisation d'électrodes réside dans le fait que de telles  
25 électrodes peuvent être associées à tout type d'électrolyte solide. En outre, elles présentent d'excellentes propriétés d'adhérence vis-à-vis des collecteurs de courant utilisés habituellement, par exemple en acier inoxydable.

30 Dans le cas où cet électrolyte solide est un matériau macromoléculaire à conduction ionique, il n'est pas nécessaire que son matériau macromoléculaire soit identique à celui de l'électrode. On pourra en particulier envisager pour l'électrolyte un homopolymère ou un  
35 copolymère différent. Mais on pourra aussi utiliser des électrolytes solides du type de l'alumine beta ou du nitrure de lithium, ou même encore des verres à conduction ionique.



Le matériau macromoléculaire à conduction ionique selon l'invention peut être fabriqué par toute méthode connue de synthèse de copolymères, que ces synthèses soient du type anionique ou cationique ou encore du type Van Den Berg et de mise en solution de composés ioniques dans les matériaux macromoléculaires. De telles méthodes de mise en solution sont par exemple décrites dans la demande de brevet européen n° 0013.199 ci-dessus mentionnée. On pourra en particulier utiliser une voie ex-solvant à partir d'acétonitrile, de méthanol, de benzène ou encore de tétrahydrofuranne.

Il en est de même pour la réalisation des électrodes, tant négative que positive.

Il est intéressant de noter que le choix des monomères selon l'invention présente l'avantage de permettre l'obtention de matériaux macromoléculaires possédant un poids moléculaire élevé ce qui ne peut pas toujours être réalisé avec d'autres monomères.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples suivants, lecture faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1a et 1b représentent des accumulateurs réalisés selon l'invention,
- les figures 2 à 4 représentent des courbes de décharge d'accumulateurs selon l'invention et d'accumulateurs selon l'art antérieur,
- la figure 5 représente des courbes de décharge d'un accumulateur selon l'art antérieur obtenues lors d'un cyclage,
- la figure 6 représente des courbes de décharge d'un accumulateur selon l'invention obtenues lors d'un cyclage,

On a représenté sur la figure 1a un générateur électrochimique constitué par une électrode positive 1, un électrolyte 2 et une électrode négative 3, ces trois éléments étant réalisés selon l'invention, et deux plaques collectrices 5 et 6. Le générateur selon la figure 1b

comporte des éléments identiques à ceux du générateur de la figure la sauf en ce qui concerne l'électrode négative 7 qui est simplement constituée d'une couche de lithium.

5 Ces accumulateurs ont été utilisés pour la réalisation des exemples qui suivent et la composition et la nature des différents composants seront explicitées dans ces mêmes exemples.

Première série d'exemples. Ces exemples ont pour  
10 but d'illustrer l'amélioration des performances électrochimiques des générateurs réalisés conformément à l'invention. Pour cela on compare un accumulateur dont le matériau macromoléculaire est un polymère d'oxyde d'éthylène à un accumulateur dont le matériau  
15 macromoléculaire est un copolymère d'oxyde d'éthylène et de méthyl-glycidyl ether.

Les accumulateurs sont du type représentés figure la c'est-à-dire que l'électrode négative et l'électrode positive sont toutes les deux des électrodes  
20 composites.

Le premier générateur comporte un électrolyte (2) constitué par un polyoxyde d'éthylène, de masse moléculaire 900.000 dans lequel est mis en solution du perchlorate de lithium en proportion telle que le  
25 rapport atomique oxygène sur lithium est 7. L'électrode positive (1) est une électrode composite comprenant un mélange de  $Ti S_2$  (8), d'électrolyte (2) et de noir d'acétylène (9) à raison de 15 % en volume de noir par rapport au volume de l'électrode. La proportion de  $Ti S_2$   
30 est de 40 % en volume pour des diamètres de particules inférieurs à 35 microns. Cette électrode positive avait une capacité de 8 coulombs par  $cm^2$ .

L'électrode négative (3) est une électrode composite constituée par une poudre d'alliage  
35 lithium-aluminium de granulométrie identique à celle de la poudre de  $Ti S_2$  utilisée pour l'électrode positive associée à l'électrolyte et à laquelle on a ajouté 10 % en

volume de noir d'acétylène. Cette électrode négative avait une capacité d'environ 20 C/Cm<sup>2</sup>.

La fabrication de l'électrolyte et des électrodes a été faite par voie ex-solvant.

5 Le Générateur ainsi réalisé présente une surface totale de 3 cm<sup>2</sup> pour une épaisseur de 300 l'épaisseur d'électrode étant d'environ 150 - Les deux collecteurs (5) et (6) étaient réalisés, d'une manière habituelle, en acier inoxydable.

10 Le second générateur utilisé dans cet exemple comparatif est identique au premier sauf en ce que l'électrolyte est un matériau macromoléculaire à conduction ionique réalisé selon l'invention et comprend en tant que matériau macromoléculaire, un copolymère  
15 d'oxyde d'éthylène et de méthylglycidylether comprenant en pourcentage molaire, 97,5 % d'oxyde d'éthylène et 2,5 % de méthylglycidylether - Ce copolymère a été obtenu par synthèse anionique et présente une masse moléculaire d'environ 700.000.

20 On a donc ainsi réalisé deux générateurs que l'on a fait décharger sous intensité constante (125  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>), à une température voisine de 80°. Les courbes de décharges (tension de pile p/r temps) sont représentées figure 2 pour laquelle les abscisses  
25 représentent le temps de décharge en heures alors que les ordonnées représentent la différence de potentiel aux bornes de la pile.

La courbe A correspond à la décharge du générateur selon l'invention alors que la courbe B  
30 correspond à celle du générateur pour lequel l'électrolyte est un homopolymère. On remarque que le générateur selon l'invention a atteint une tension de 1,30 volt au bout d'environ 6 heures 15 alors que le générateur à base d'homopolymère a atteint la même tension en seulement  
35 4 heures. On a donc amélioré le temps de décharge d'environ 50 %.

Les demandeurs pensent que cette nette amélioration des performances des accumulateurs ainsi

réalisés est due aux meilleures propriétés de mouillage et d'adhérence conférées aux électrodes composites par le matériau selon l'invention.

Pour ces deux générateurs, on a effectué des cyclages (charge-décharge) à conditions identiques et l'on a remarqué que pour le générateur selon l'invention, le temps de décharge diminue moins vite au fur et à mesure des cycles que celui du générateur homopolymère.

Ce résultat confirme donc l'amélioration des propriétés d'adhérence et de mouillage et montre que l'utilisation du matériau selon l'invention minimise les problèmes de contact entre le matériau d'électrode et l'électrolyte. Ces problèmes sont essentiellement liés aux variations de volumes des électrodes lors des charges et des décharges.

Deuxième série d'exemples. Cette série est destinée à illustrer l'amélioration considérable des performances observées à température ambiante pour des accumulateurs dont l'électrolyte est constitué par un matériau selon l'invention.

Pour cela, on a représenté sur la figure 3 des courbes de décharge à intensité constante pour un accumulateur réalisé selon l'invention et un accumulateur selon l'art antérieur.

La courbe A de la figure 3 correspond à un accumulateur similaire à celui utilisé dans la première série d'exemples et comprenant une électrode négative composite à base d'alliage de lithium et d'aluminium d'une capacité approximative de 15 Coulombs par  $\text{cm}^2$  et une électrode positive composite à base de  $\text{Ti S}_2$  de capacité égale à 10 Coulombs par  $\text{cm}^2$ .

L'électrolyte est constitué d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et de méthylglycidyl ether (OE-MGE) comprenant 97,5 % d'oxyde d'éthylène en pourcentage molaire et 2,5 % de MGE dans lequel on a dissous du perchlorate de lithium en quantité suffisante pour obtenir un rapport atomique d'oxygène sur lithium égal à 8.

La surface totale de l'accumulateur est de 3 cm<sup>2</sup> et l'épaisseur de l'électrolyte de 85  $\mu$  - Le courant de décharge a été fixé égal à 100  $\mu$ A.

La courbe B de cette même figure 3 correspond à  
5 une pile analogue à celle de la courbe A sauf en ce que l'électrolyte est constitué d'un polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire 900.000 pour une épaisseur de 35  $\mu$ . La surface de la pile est de 85 cm<sup>2</sup> et le courant de décharge a été maintenu égal à 50 mA.

10 La comparaison des deux courbes amène les constatations suivantes.

Malgré des rapports de surface défavorables pour l'accumulateur A, la chute ohmique est plus faible pour celui-ci. Les chutes ohmiques sont représentées par les  
15 portions 10 et 11 des courbes A et B, ces portions étant sensiblement verticales. Ce résultat montre donc les bonnes propriétés d'adhérence et de mouillage de l'électrolyte selon l'invention qui favorise donc les contacts aux électrodes.

20 Les taux d'utilisation des réactifs, qui sont proportionnels à l'intégrale de chaque courbe varient sensiblement de 1 à 4 en faveur de l'accumulateur réalisé selon l'invention.

D'autre part, on a mesuré pour chacun de ces  
25 accumulateurs le courant instantané obtenu par mise en court circuit. Pour l'accumulateur de la figure A on a obtenu 2 mA soit quatre fois plus que celui de la courbe B, ce qui permet de dire que pour des surfaces identiques, le courant de court circuit est multiplié par  
30 100 du fait de l'utilisation de l'électrolyte selon l'invention.

On a stocké ces deux accumulateurs à 25°C pendant 3 mois et on n'a observé aucun signe de démixion pour l'accumulateur correspondant à la figure 4 alors que  
35 celui de la courbe B présente des signes de démixion visibles à l'oeil nu.

Troisième série d'exemples. Cette série est destinée à illustrer l'effet bénéfique résultant de

l'usage du matériau selon l'invention pour réaliser une pile non rechargeable fonctionnant à température ambiante (de l'ordre de 23°C).

On a réalisé trois piles E, F et G. Elles  
5 comprennent chacune une électrode positive composite comprenant approximativement 20 % en volume de  $MnO_2$  et 10 %, en volume, de noir d'acétylène et présentant une capacité de 5 Coulombs pour une surface de 3 cm<sup>2</sup>.

La pile E comprenait une électrode négative  
10 constituée par un feuillard de lithium d'environ 10 d'épaisseur. Le matériau macromoléculaire constituant l'électrolyte et utilisé pour réaliser le composite de l'électrode positive, était constitué par un copolymère anionique OE - MGE à 95 % d'OE et 5 % MGE - pourcentage  
15 molaires - de masse moléculaire 500.000 et contenant  $Li ClO_4$  dans un rapport atomique O/Li = 8. L'électrolyte avait une épaisseur de 85 microns.

On a représenté sur la figure 4, la courbe de  
décharge de cette pile (courbe E) pour une intensité de  
20 courant fixée à 50  $\mu A$ .

La pile F comprenait les mêmes éléments mais le  
matériau macromoléculaire était un polyoxyde d'éthylène de  
masse moléculaire 900.000. Cette pile s'est avérée  
inutilisable à la température de 23°C puisque, pour la  
25 même intensité de décharge que la pile E (50  $\mu A$ ), le voltage tombe à 0,02 mV après seulement quelques secondes de fonctionnement. On n'a donc pas tracé de courbe de décharge.

La pile G est identique à la pile E sauf en ce  
30 qui concerne l'électrode négative où le feuillard de lithium est remplacé par un alliage de lithium aluminium finement dispersé tel que utilisé dans la première série d'exemples. Cette pile a été déchargée avec un courant de 100  $\mu A$  et de la courbe de décharge est représentée  
35 figure 4 par la référence G.

Quand on compare la courbe E et la courbe G, on remarque que le taux d'utilisation pour les intensités de décharge identiques est sensiblement deux fois supérieur

pour la pile G. On a donc montré que l'un des intérêts du matériau macromoléculaire à conduction ionique, selon l'invention réside dans la réalisation de piles électrochimiques pour lesquelles les électrodes sont des électrodes composites.

Le fait que la pile G présente un taux d'utilisation nettement supérieur à celui de la pile E est assez surprenant si l'on considère que la décharge de la pile G a eu lieu sous une intensité de courant double à celle de la pile E. En effet, il est couramment admis que pour avoir un taux élevé d'utilisation des réactifs, on doit en général se limiter à des courants de décharge relativement faibles. Or l'invention permet d'obtenir un taux d'utilisation élevé avec une forte intensité de décharge.

Quatrième série d'exemples. On a réalisé des accumulateurs identiques à ceux utilisés pour la deuxième série d'exemples mais dans lesquels les matériaux macromoléculaires étaient différents en pourcentage molaire OE/MGE et représentés dans le tableau ci-dessous.

On a fait décharger chaque accumulateur selon une intensité constante égale à 50  $\mu$ A. On a constaté que pour les piles H, I, J, le taux de décharge était similaire à celui de la pile OE - MGE de l'exemple II alors que celui de la pile K était fortement comparable à une pile témoin, de mêmes constituants, mais pour laquelle le matériau macromoléculaire était un homopolymère de méthyl glycidyl ether.

NUMERO	MATERIAU MACRO	% OE	% MGE
H	OE - MGE	90	10
I	OE - MGE	98	2
J	OE - MGE	80	20
K	OE - MGE	70	30

Cinquième série d'exemples. Cette série d'exemples est relative à une pile pour laquelle le

matériau macromoléculaire est un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

Une telle pile a été comparée à une pile témoin pour laquelle le matériau macromoléculaire est un POE.

5 Pile témoin - L'anode est un feuillard de Lithium, l'électrolyte est un matériau macromoléculaire à conduction ionique constitué par du perchlorate de lithium en solution dans un polyoxyde d'éthylène de masse moléculaire égale à 300.000, le rapport atomique de  
10 lithium par rapport à l'oxygène du polymère est de 1/12. L'électrode positive est une électrode composite composée de  $\text{MoO}_2$  en tant que matériau actif de noir d'acétylène et du matériau macromoléculaire de l'électrolyte.

La pile selon l'invention est identique sauf en  
15 ce que le matériau macromoléculaire à conduction ionique est un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, comprenant 3 % en volume d'oxyde de propylène et de masse moléculaire égale à 200.000.

Les deux piles ont été soumises à des cycles  
20 charge-décharge à une température de l'ordre de 80°C et pour une intensité de courant constante telle que théoriquement, la décharge de la pile soit obtenue en dix heures (C/10).

Pour la pile témoin, on a obtenu 80 % de la  
25 capacité théorique au bout de 12 cycles, alors que pour la pile selon l'invention on a pu obtenir 15 cycles à 100 % de la capacité théorique. Pour cette même pile, on a pu obtenir 15 cycles avec 100 % de la capacité théorique à C/5 et 12 cycles à 50 % pour C/2. On a donc montré que les  
30 copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène permettent de réaliser des piles présentant d'excellentes caractéristiques, et que ces piles conservent leur intégrité lors des cycles de charge et décharge, ce qui peut être dû aux bonnes propriétés d'adhérence du matériau  
35 et à son caractère collant qui améliore alors nettement les contacts et l'enrobage des grains du composite de l'électrode positive.



Sixième série d'exemples. Dans cette série, on a comparé au cyclage une pile selon l'invention et une pile témoin.

La pile selon l'invention comportait une anode  
5 de lithium, un électrolyte constitué par du perchlorate de lithium, en solution dans un copolymère d'oxyde d'éthylène et de méthyl glycidyl ether (3 % molaire), avec un rapport d'oxygène sur lithium égal à 8 - L'électrode positive est un composite réalisé à partir de bioxyde de molybdène, de  
10 noir d'acétylène et d'électrolyte. Pour la pile témoin, on a utilisé les mêmes éléments mais le matériau macromoléculaire était un polyoxyde d'éthylène. Ces deux piles ont été soumises à des cycles de charge et décharge, à intensité constante telle que, théoriquement, la  
15 décharge de la pile soit obtenue en 10 heures (C/20). On a représenté sur les figures 5 et 6 les variations de la tension de décharge en fonction du temps pour un certain nombre de cycles, le chiffre en repère indiquant le nombre de cycles effectués. La tension est en Volts et le temps  
20 en heures. On remarque que pour la pile témoin - figure 5 - le temps au bout duquel la tension de décharge atteint la valeur de 1 Volt diminue rapidement avec le nombre de cycles, alors que pour la pile selon l'invention il reste sensiblement constant bien que l'on ait effectué  
25 quinze cycles au lieu de douze.

Septième série d'exemples. On a finalement testé des matériaux à base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène d'une manière identique à la quatrième série d'exemples et on s'est aperçu qu'à partir de 20 % d'oxyde  
30 de propylène (pourcentage molaire) les caractéristiques des piles rejoignent celles d'une pile à base d'homopolyoxyde d'éthylène.

Ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustratin des avantages conférés par le matériau  
35 macromoléculaire de l'invention. Leurs résultats ne sauraient être considérés comme limitatifs et certains de leurs paramètres pourraient être optimisés sans sortir du cadre de l'invention. Ainsi, l'invention n'est nullement

2542322

17

limitée aux modes de réalisation qui précèdent mais elle en englobe au contraire, toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

- 1 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique constitué par une solution solide d'un composé ionique dissous au sein d'un matériau macromoléculaire caractérisé en ce que ledit matériau macromoléculaire est un copolymère de l'oxyde d'éthylène et d'un deuxième motif choisi parmi les etheroxydes de formule  $\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O}$  dans laquelle R représente :
- 10 - soit un radical alkyle, Ra comprenant notamment de 1 à 12, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone,  
- soit un radical  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$ , dans lequel Ra a la même signification que ci-dessus et Re représente un radical polyether de formule  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p$ , p variant de 0 à 10, et la proportion du deuxième motif par rapport à l'oxyde d'éthylène est choisie de telle sorte que le matériau macromoléculaire ne présente pas de cristallinité aux températures d'utilisation tout en présentant une bonne conductivité.
- 20 2 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon la revendication 1 caractérisé en ce que le radical R est un radical alkyle et que le deuxième motif est présent à raison de 0 à 25 % en pourcentage molaire par rapport au nombre total de moles.
- 25 3 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le radical R est un radical méthyl.
- 4 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé ionique est du perchlorate de lithium et que le deuxième motif est présent en quantité supérieure à 3 % molaire mais inférieure à 25 %.
- 30 5 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon la revendication 1 caractérisé en ce que le radical R est un radical  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Re}-\text{Ra}$  et que le deuxième motif est présent à raison de zéro - non inclus - à 30 %, en
- 35

pourcentage molaire exprimé par rapport au nombre total de moles.

- 6 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon la revendication 5, caractérisé en ce que le radical R est  $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ .
- 7 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé ionique est du perchlorate de lithium et que le deuxième motif est présent en quantité supérieure à 2,5 % molaire mais inférieure à 30 %.
- 8 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un poids moléculaire supérieur à 50.000.
- 9 - Matériau macromoléculaire selon la revendication 8 caractérisé en ce que le poids moléculaire est compris entre 100.000 et 1.000.000.
- 10 - Matériau d'électrode pour la réalisation d'accumulateurs électrochimiques comprenant un mélange d'au moins un matériau électrochimiquement actif, de noir de carbone et d'un matériau macromoléculaire à conduction ionique, caractérisé en ce que ledit matériau macromoléculaire à conduction ionique est constitué par une solution solide d'un composé ionique dissous au sein d'un copolymère de l'oxyde d'éthylène et d'un deuxième motif choisi parmi les ether oxydes de formule  $\text{CH}_2\text{-}\underset{\text{R}}{\text{CH}}\text{-O}$  dans laquelle R représente :
  - soit un radical alkyle, Ra comprenant notamment de 1 à 12, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone,
  - soit un radical  $\text{CH}_2\text{-O-Re-Ra}$ , dans lequel Ra a la même signification que ci-dessus et Re représente un radical polyether de formule  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_p$ , p variant de 0 à 10, et la proportion du deuxième motif par rapport à l'oxyde d'éthylène est choisie de telle sorte que le matériau macromoléculaire ne présente pas de cristallinité aux températures

*JK*

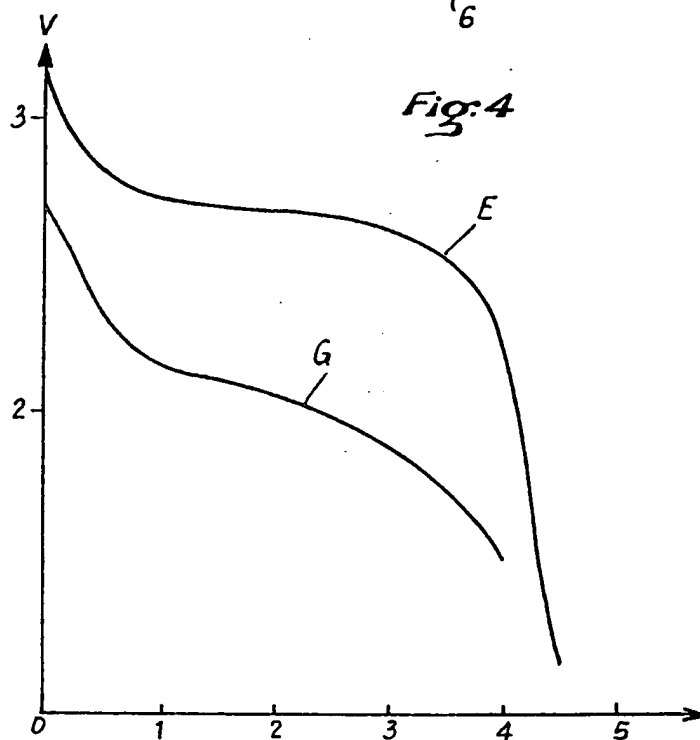
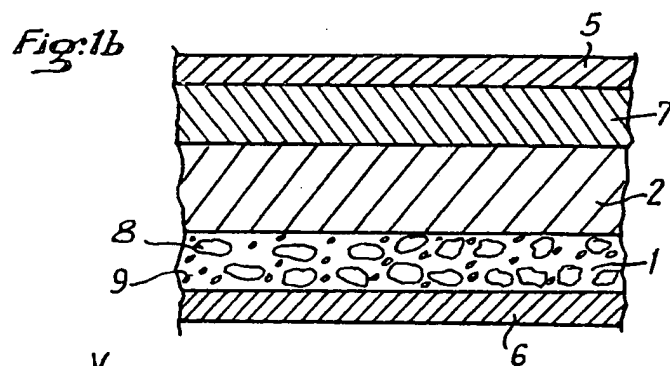
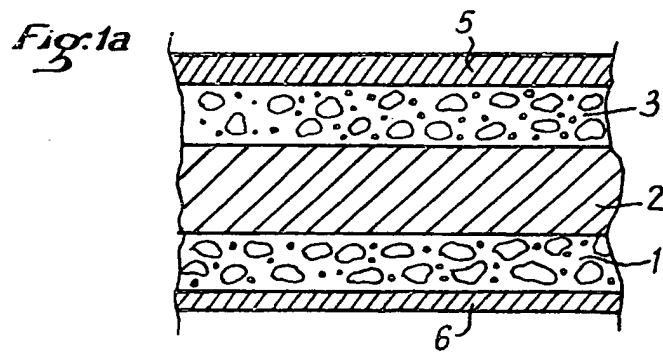
d'utilisation tout en présentant une bonne conductivité.

- 11 - Matériaux d'électrode selon la revendication 10, caractérisé en ce que le radical R est un radical alkyle et que le deuxième motif est présent à raison de 0 à 25 % en pourcentage molaire par rapport au nombre total de moles.
- 12 - Matériau d'électrode selon la revendication 11, caractérisé en ce que le radical R est un radical méthyl.
- 13 - Matériau d'électrode selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le composé ionique est du perchlorate de lithium et que le deuxième motif est présent en quantité supérieure à 3 % molaire mais inférieure à 25 %.
- 14 - Matériau d'électrode selon la revendication 10, caractérisé en ce que le radical R est un radical  $\text{CH}_2\text{-O-Re-Ra}$  et que le deuxième motif est présent à raison de zéro - non inclus, - à 30 %, en pourcentage molaire exprimé par rapport au nombre total de moles.
- 15 - Matériau d'électrode selon la revendication 14, caractérisé en ce que le radical R est  $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ .
- 16 - Matériau d'électrode selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé ionique est du perchlorate de lithium et que le deuxième motif est présent en quantité supérieure à 2,5 % molaire mais inférieure à 30 %.
- 17 - Matériau d'électrode selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un poids moléculaire supérieur à 50.000.
- 18 - Matériau d'électrode selon la revendication 17, caractérisé en ce que le poids moléculaire est compris entre 100.000 et 1.000.000.
- 19 - Matériau macromoléculaire à conduction ionique selon l'une des revendications 3 ou 6, caractérisé en ce que le composé ionique est du trifluorométhanesulfonate de lithium et que le deuxième motif est présent en quantité supérieure à 5 %.

78

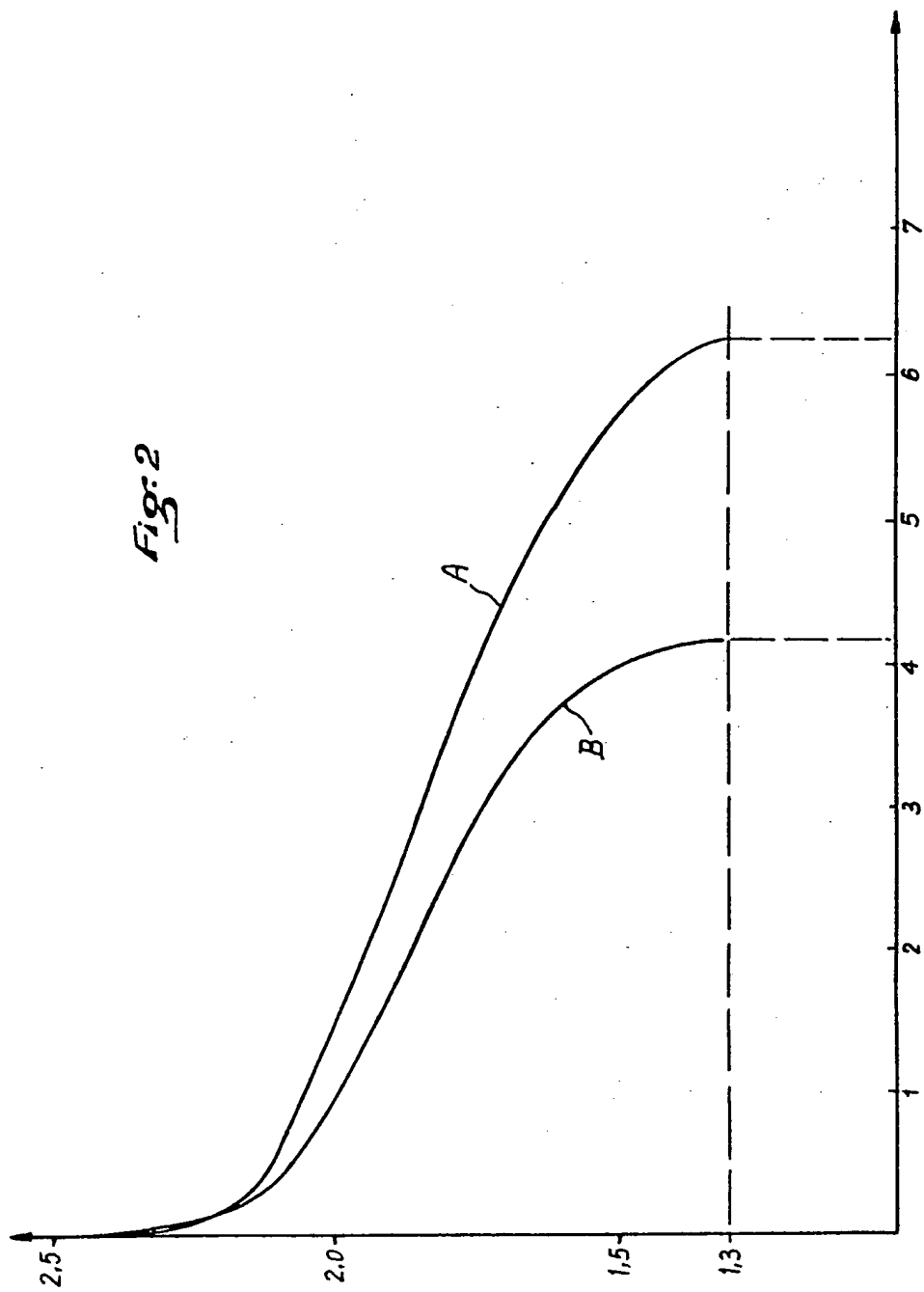
- 20 - Matériau d'électrode selon l'une des revendications  
14 ou 16, caractérisé en ce que le composé ionique est  
du trifluorométhanesulfonate de lithium et que le  
deuxième motif est présent en quantité supérieure  
à 5 %.

1/4



2/4

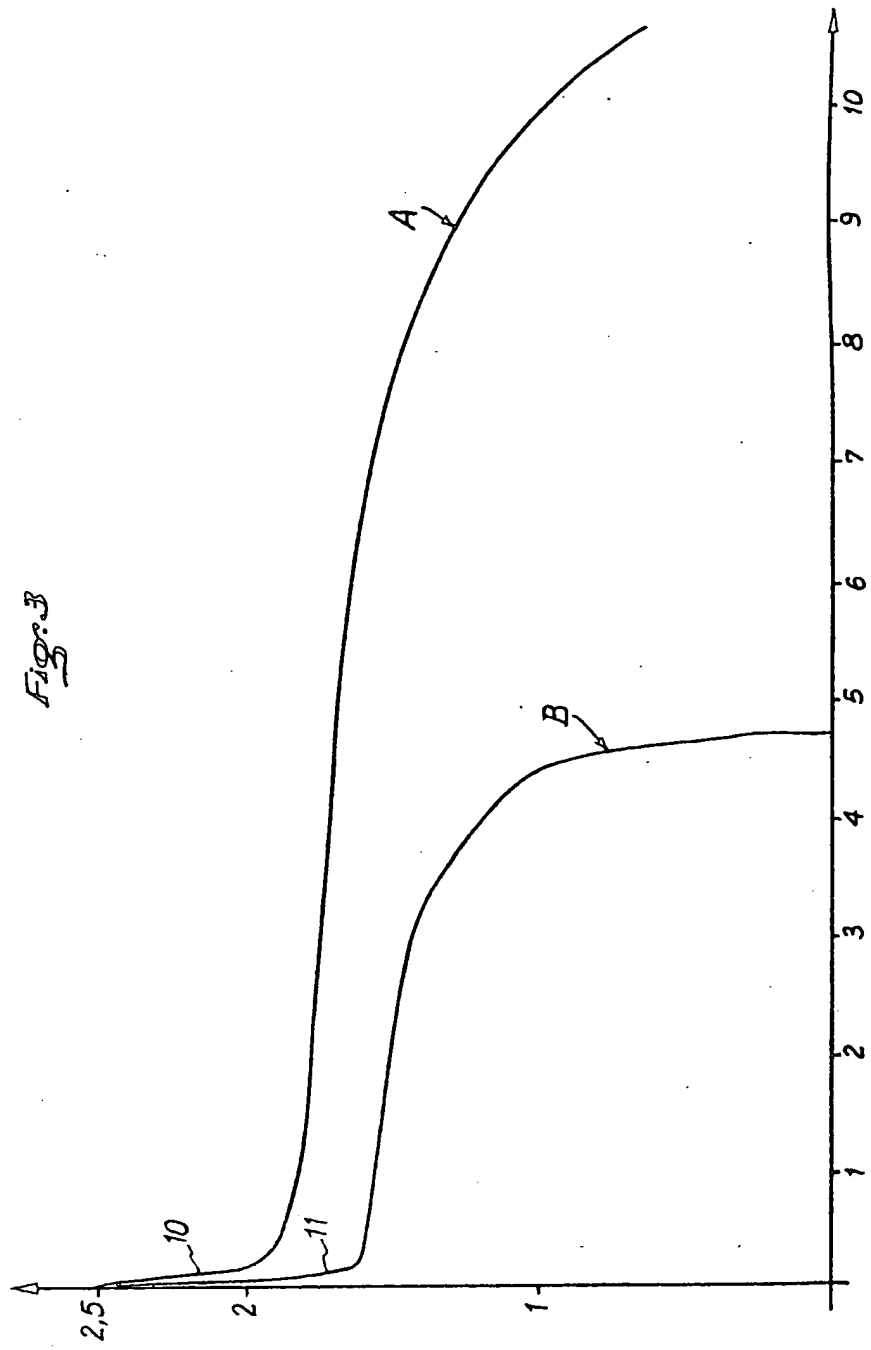
Fig. 2



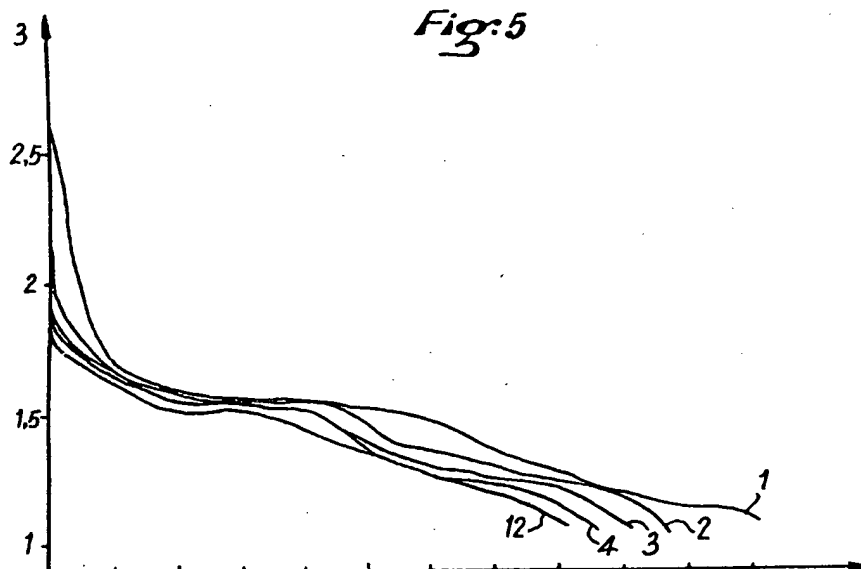


3/4

Fig. 3



4/4

*Fig. 5**Fig. 6*